

CHIRAL PHOTOCHROMIC MATERIAL

Patent Number: JP9077767

Publication date: 1997-03-25

Inventor(s): IRIE MASAHIRO

Applicant(s):: TOKUYAMA CORP

Requested Patent: ☐ JP9077767

Application Number: JP19950234419 19950912

Priority Number(s):

IPC Classification: C07D409/04 ; C07D495/14 ; C09K9/02 ; G03C1/73 ; G11B7/24

E_C Classification:

Equivalents:

Abstract

PROBLEM TO BE SOLVED: To obtain a chiral photochromic material expressed by a specific formula, capable of carrying out an optical asymmetric induction of a ring closed compound having helicene simulant structure, optically forming an another asymmetric structure of helicene and inducing a high angle of rotation by introducing an asymmetric molecule into a diaryl ester molecule.

SOLUTION: This chiral photochromic material is a compound of formula I X is formulas II-IV [(n) is 2-6; R<7> is a (substituted) alkyl or aryl]; YZ is O atom, S atom or a (substituted) NH; R<1> and R<4> are each an alkyl, alkoxy or an alkoxycarbonyl; R<2> , R<3> , R<5> and R<6> are each an alkyl, H or a halogen; at least one of R<1> to R<6> is an asymmetric carbon, R<2> and R<3> and/or R<5> and R<6> are bound each other and form a ring}. E.g. 2-(2-methyl-3-benzothienyl)-(2-1- menthyl-3-benzothienyl)-N-cyanomethylmaleimide, etc. The objective compound can be obtained by condensing a 3-oxamoyl substituted unsaturated heterocyclic compound with an unsaturated heterocycle-3-substituted acetic acid chloride.

Data supplied from the esp@cenet database - 12

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平9-77767

(43) 公開日 平成9年(1997)3月25日

(51) IntCl. ⁶	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
C 0 7 D 409/04	2 0 7		C 0 7 D 409/04	2 0 7
495/14			495/14	C
C 0 9 K 9/02			C 0 9 K 9/02	B
G 0 3 C 1/73	5 0 3		G 0 3 C 1/73	5 0 3
G 1 1 B 7/24	5 1 6	8721-5D	G 1 1 B 7/24	5 1 6
審査請求 未請求 請求項の数3 O L (全 7 頁)				

(21) 出願番号 特願平7-234419

(22) 出願日 平成7年(1995)9月12日

特許法第30条第1項適用申請有り 平成7年3月13日
社団法人日本化学会発行の「日本化学会第69春季年会
1995年講演予稿集▲ I I ▼」に発表

(71) 出願人 000003182

株式会社トクヤマ

山口県徳山市御影町1番1号

(72) 発明者 入江 正浩

福岡県春日市春日公園1丁目29番地4-404

(54) 【発明の名称】 キラルフォトクロミック材料

(57) 【要約】

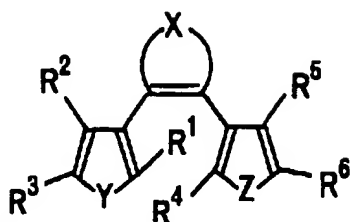
【課題】 光記録材料に適した、特に記録の非破壊読み出しを旋光度読み出しのできるキラルフォトクロミック材料を提供する。

【解決手段】 不斉炭素を持つ特定のジアリルエテン化合物、例えば2-(2-1-メンチル-3-ベンゾチエニル)-N-シアノメチルマレイミド化合物及びこの化合物よりなるフォトクロミック材料。

【特許請求の範囲】

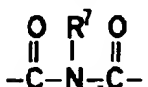
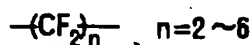
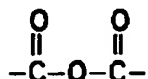
【請求項1】 下記一般式

【化1】



(式中、Xは

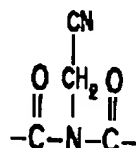
【化2】



で表される基、ここでR¹は水素原子、置換されていてもよいアルキル基又はアリール基、YおよびZは酸素原子、イオウ原子又は置換されていてもよいNH基、R¹およびR⁴はアルキル基、アルコキシ基又はアルコシカルボニル基、R²、R³、R⁵およびR⁶はアルキル基、水素原子又はハロゲン原子を示し、R¹～R⁶のいずれかが不斉炭素を有し、R²とR³および/またはR⁵とR⁶は互いに結合して環を形成してもよい)で表されるジアリールエテン化合物。

【請求項2】 Xが

【化3】



で表される基、YおよびZがイオウ原子、R²とR³およびR⁵とR⁶は互いに結合して芳香族炭素環を形成し、R¹はアルキル基で、R⁴が不斉炭素を有するアルコキシ基である請求項1記載のジアリールエテン化合物。

【請求項3】 請求項1または2記載のジアリールエテン化合物からなるフォトクロミック材料。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、光照射により旋光度変化を生じるフォトクロミック化合物であり、光記録媒体に適し、特に記録の非破壊読み出しを旋光度読み出しで行うための材料に関する。

【0002】

【従来の技術】フォトクロミック材料とは、光の作用により状態の異なる2つの異性体を可逆的に生成する分子または分子集合体を含む材料を言う。フォトクロミック材料を光記録媒体へ応用することをめざし、開発研究が

すすめられている。記録媒体に要求される性能には次のものがある。

【0003】1) 繰り返し耐久性

2) 熱不可逆性

3) 半導体レーザー感受性

4) 非破壊読みだし機能

5) 高速・高感度応答性

6) 薄膜形成能

これらすべてを併せもつ分子をめざし、繰り返し耐久性をもちなおかつ熱不可逆なフォトクロミック分子(ジアリールエテン、フルギド)の開発が進められてきた。現在ジアリールエテン分子については、十分の繰り返し耐久性、熱不可逆性をもち、なおかつ高速・高感度応答性をもつものが得られている(M. Irie, Mol. Cryst. Liq. Cryst. 227, 263(1993))。

【0004】フォトクロミック材料を用いた光記録材料に残された課題は、非破壊読みだし機能を実現するかである。これまでのフォトクロミック材料は、光反応が吸収光量に比例して進むため、例え弱い読みだし光を用いても多数回読み出すと記録が消える欠点を有していた。

【0005】

【発明が解決しようとする課題】非破壊読みだしを実現するには、

①光反応にしきい値をもつ反応系を構築する

②光反応を誘起しない波長の光でフォトクロミック反応により変化する複屈折あるいは旋光度を読み出すのいずれかの方法を用いることが求められる。

【0006】①の方法の一つは2光子反応するフォトクロミック分子を合成することである。ナフトピラン誘導体が2光子フォトクロミック反応することが見いだされ、その検討がはじまっている(M. Uchida, M. Irie; J. Am. Chem. Soc., 115(1993)6442)。②の方法として、複屈折を読みだし物理量とすることが服部らにより提案されている(Y. Hattori, J. Yoshitake, T. Yamanaka; "Chemistry of Functional Dyes", Z. Yoshida, T. Kitao ed s. (1989)326-329)。上記の2光子系は、吸収波長が短波長すぎる欠点があり、また複屈折読みだしには、保存安定性に不安がある。

【0007】本発明は、②の方法のひとつである旋光度読みだしのための材料に関する。複屈折読みだしの場合、フォトクロミック分子の配向が必須である。配向には、延伸した高分子材料あるいは液晶が用いられるが、いずれも長期間保存すると緩和が起こり配向の程度が変化し、結果として記録が失われる。それに対し、本発明では、分子そのものの旋光度が変化するので、保存安定性の問題は生じず、また旋光度は光反応を誘起しない波長での読みだしが可能である。これまでに、不斉分子をアゾベンゼンあるいはスピロベンゾピランに導入し、誘起円偏光(誘起CD)あるいは旋光度変化をフォトクロミック反応により変化させることが試みられたが(M. Go

oman, A. Koosoy, J. Am. Chem. Soc., 88(1966)7010)、その変化量は非常に小さいものであった。

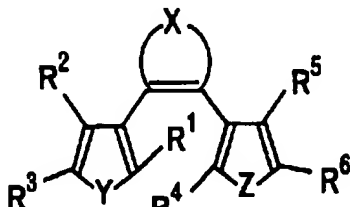
【0008】

【課題を解決するための手段】本発明では、不斉分子をジアリールエテン分子へ導入することのより、ヘリセン類似構造をもつ閉環体の光不斉誘導を行い、ヘリセンの一方の不斉構造を光生成させることができ、誘起旋光度の場合と異なり高い旋光度を誘起させることを見出し本発明を完成させるにいたった。

【0009】即ち、本発明は、下記一般式

【0010】

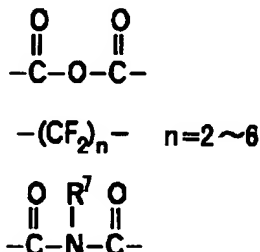
【化4】



【0011】(式中、Xは

【0012】

【化5】

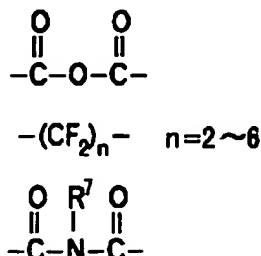


【0013】で表される基、ここでR⁷は水素原子、置換されていてもよいアルキル基又はアリール基、YおよびZは酸素原子、イオウ原子又は置換されていてもよいNH基、R¹およびR⁴はアルキル基、アルコキシ基又はアルコキシカルボニル基、R²、R³、R⁵およびR⁶はアルキル基、水素原子又はハロゲン原子を示し、R¹～R⁶のいずれかが不斉炭素を有し、R²とR³および／またはR⁵とR⁶は互いに結合して環を形成してもよい)で表されるジアリールエテン化合物である。

【0014】上記一般式(1)中、Xは

【0015】

【化6】



【0016】で表される基であり、ここでR⁷は水素原子、置換されていてもよいアルキル基、又はアリール基である。

【0017】具体的にR⁷を例示すると、置換されてもよいアルキル基としてはメチル基、プロピル基などの炭素数1～6のアルキル基；フェニル基、トルイル基等の炭素数6～14のアリール基が挙げられ、置換基としてはフッ素、塩素、臭素等のハロゲン原子；メチル基、プロピル基などの炭素数1～6のアルキル基；フェニル基、トルイル基等の炭素数6～14のアリール基；ベンジル基等の炭素数7～15のアラルキル基；メトキシ基、プロポキシ基などの炭素数1～6のアルコキシ基；シアノメチル基；メトキシカルボニルメチレン基等のアルコキシカルボニルアルキレン基、メトキシエチレン基等のアルコキシアルキレン基；ニトロ基；アミノ基等が挙げられる。

【0018】前記一般式(1)中、YおよびZは酸素原子、イオウ原子又はNH基であり、NH基の水素は置換されていてもよい。当該置換基としてはメチル基等の炭素数1～6のアルキル基；フェニル基等のアリール基が挙げられる。

【0019】前記一般式(1)中、R¹およびR⁴はアルキル基、アルコキシ基又はアルコキシカルボニル基であり、不斉炭素を持たない場合のアルキル基としては、メチル基、イソプロピル基等の炭素数1～6のアルキル基；不斉炭素を持たない場合のアルコキシ基としてはエトキシ基、プロピル基等の炭素数1～6のアルコキシ基；不斉炭素を持たない場合のアルコキシカルボニル基としてはメトキシカルボニル基、エトキシカルボニル基等の炭素数2～7のアルコキシカルボニル基が挙げられる。

【0020】前記一般式(1)中、R²、R³、R⁵およびR⁶はアルキル基、水素原子又はハロゲン原子を示し、不斉炭素を持たない場合のアルキル基としては、メチル基、イソプロピル基等の炭素数1～6のアルキル基；ハロゲン原子としてはフッ素原子、塩素原子、臭素原子が挙げられる。

【0021】また、R²とR³および／またはR⁵とR⁶は互いに結合して環を形成してもよく、この場合は前記YまたはXを含む不飽和複素環と縮合してベンゾフラン環、ベンゾチオフェン環、インドール環を形成するのが好適である。

【0022】本発明のジアリールエテン化合物において、上記R¹～R⁶のいずれかが不斉炭素を有することが必須である。R¹およびR²で不斉炭素を有する置換基をより具体的に例示すると2-ブチル基、2-ヘプチル基、2-ノニル基、メンチル基等の不斉炭素含有アルキル基；2-ブトキシ基、2-ヘプトキシ基、2-ノニルオキシ基、メンチルオキシ基等の不斉炭素含有アルコキシ基；2-ブトキシカルボニル基、2-ヘプトキシカルボニル基、2-ノニルオキシカルボニル基、メンチルオキシカルボニル基等の不斉炭素含有アルコキシカルボニル基が挙げられ、R²、R³、R⁵およびR⁶で不斉炭素を

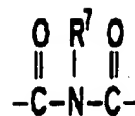
有する置換基をより具体的に例示すると 2-ブチル基、2-ヘプチル基、2-ノニル基、メントル基等の不斉炭素含有アルキル基が挙げられる。

【0023】本発明のジアリールエテン化合物は以下の方法により合成される。

【0024】Xが

【0025】

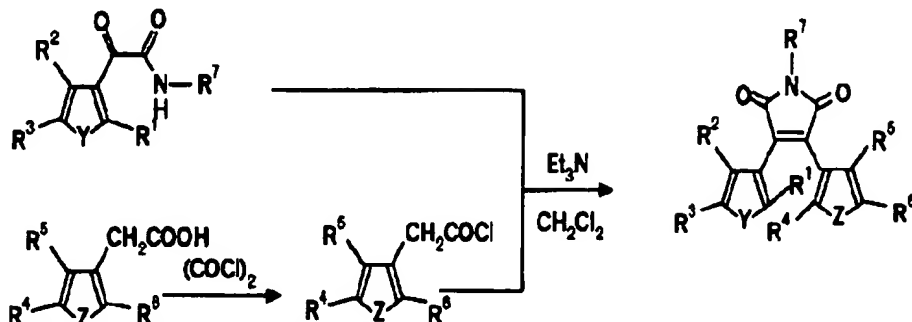
【化7】



【0026】の場合は、

【0027】

【化8】



【0028】のように、3-オキサモイル置換不飽和複素環化合物と不飽和複素環の3-酢酸クロリドを縮合させて合成できる。

【0029】Xが

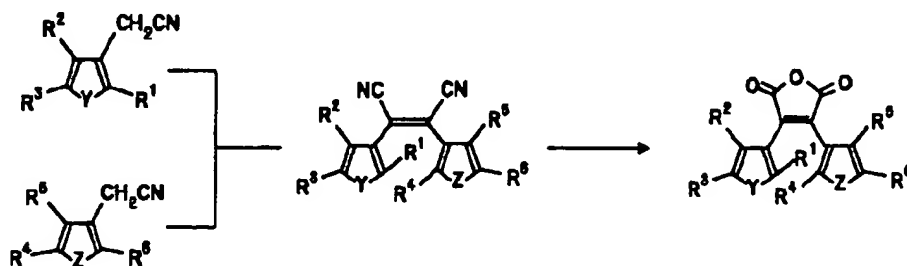
【0030】

【化9】

【0031】の場合は、

【0032】

【化10】

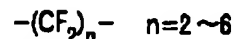


【0033】のように3-シアノメチル置換の不飽和複素環基を縮合した後、加水分解し酸無水物化することにより合成できる。

【0034】Xが

【0035】

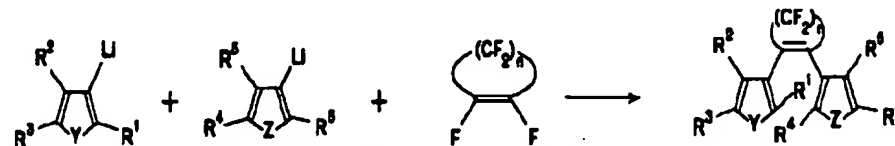
【化11】



【0036】の場合は、

【0037】

【化12】



【0038】のように3-リチオ不飽和複素環化合物とシクロパーフルオロアルケン誘導体を反応させることで合成できる。

【0039】

【発明の効果】本発明では、不斉分子をジアリールエテン分子へ導入することのより、ヘリセン類似構造をもつ閉環体の光不斉誘導を行い、ヘリセンの一方の不斉構造を光生成させることができ、誘起旋光度の場合と異なり高い旋光度を誘起させることができる。

【0040】

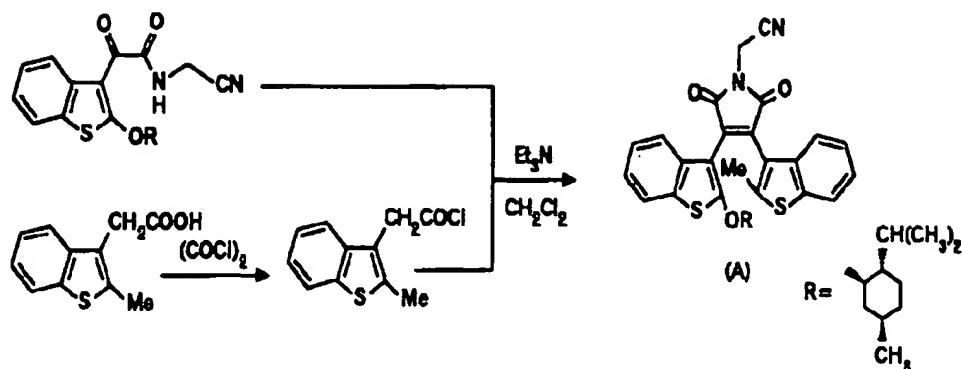
【実施例】以下、本発明を説明するために、実施例を挙げて説明するが、本発明はこれらの実施例に限定されるものではない。

【0041】実施例1

2-(2-メチル-3-ベンゾチエニル)-(2-1-メントル-3-ベンゾチエニル)-N-シアノメチルマレイミド(4)の合成

【0042】

【化13】



【0043】100ml 3つ口フラスコに2-メチル-3-ベンゾチエニル酢酸0.922g (4.47mmol)とオキサリルクロライド1.422g (11.2mmol)と乾燥ベンゼン40mlを加え、室温で2時間、還流条件下で1時間攪拌した。溶媒を留去したのち、1, 2-ジクロロエタン25mlを加えた。

【0044】この溶液を、あらかじめ用意しておいた2-(1-メントキシ)-3-(シアノメチルオキサモイル)ベンゾチオフェン1.365g (3.425mmol)と、トリエチルアミン15mlとジクロロエタン25mlの混合溶液中へ室温で滴下した。そのまま48時間攪拌後、希塩酸を加えてクロロホルムで抽出した。有機層を無水硫酸マグネシウム上で乾燥した。溶媒を留去し、得られた液体をカラムで分離し、2-(2-メチル-3-ベンゾチエニル)-3-(2-1-メントール-3-ベンゾチエニル)-N-シアノメチルマレイミド (A)を得た。(1.378g, 収率71%)

この化合物は赤橙色液体(分解点86℃を有する微少の滴)として得られた。

【0045】¹H-NMR (CDCl₃溶液中)を測定したところ、 $\delta=0.55$ から2.41ppm付近にメント基のメチルに基づく9H、メチレンに基づく6H、メチンに基づく3H、チオフェンに結合したメチル基に基づく3Hのピークがみられ、 $\delta=3.62$ から3.74ppm付近にメントルオキシ基の酸素に結合したメチンの1Hのピークがみられ、 $\delta=4.51$ ppm

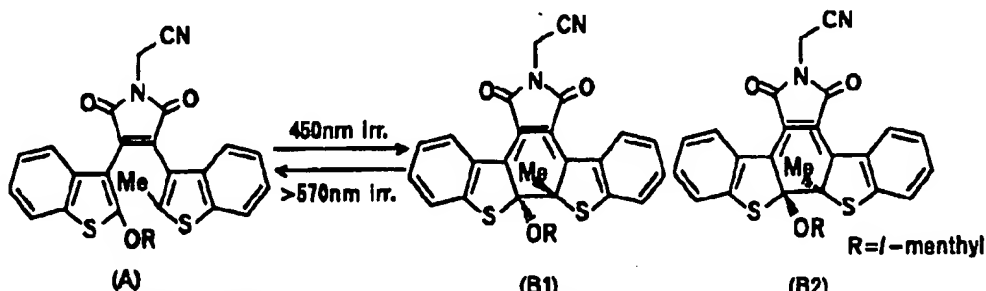
付近にシアノメチル基のメチレンの2Hのピークがみられ、 $\delta=6.88$ から7.63ppm付近にベンゾチオフェン環の8Hのピークがみられた。質量分析をしたところ、430 (C₁₀H₁₉+), 401, 290, 83にスペクトルが18, 12, 18, 100の強度比で得られた。元素分析をしたところC: 69.85%, H: 6.05%, N: 4.94%で計算値のC: 96.69%, N: 5.67%, H: 4.93%と良く一致した。以上の分析より(A)の化合物を同定した。

【0046】(A)のヘキサン溶液へ450nmの光を照射すると、2つのジアステレオマー(B1), (B2)が得られた。これらの化合物の¹H-NMRを測定すると、ほぼ同一の $\delta=0.55$ から2.41ppm付近にメント基のメチルに基づく9H、メチレンに基づく6H、メチンに基づく3H、閉環したチオフェンに結合したメチル基に基づく3Hのピークがみられ、 $\delta=4.17$ から4.23ppm付近にメントルオキシ基の酸素に結合したメチンの1Hのピークがみられ、 $\delta=4.60$ ppm付近にシアノメチル基のメチレンの2Hのピークがみられ、 $\delta=7.15$ から9.25ppm付近に閉環したベンゾチオフェン環の8Hのピークがみられた。

【0047】これにより(B1), (B2)を下記の構造と同定した。

【0048】

【化14】



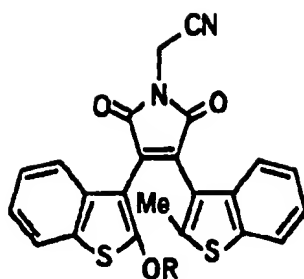
【0049】これらの、旋光度を測定すると633nmでそれぞれ+1300°, -1300°という大きい旋光度が得られた。

【0050】実施例2

(B1) 実施例1の1-メントール基をd-メントール基に代え、同様の合成を行い下記の(C)の化合物を得た。

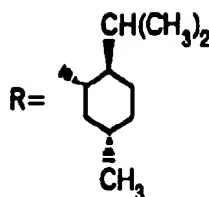
【0051】

【化15】



(C)

【0052】 $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 溶液中)を測定したところ、 $\delta=0.55$ から 2.41 ppm付近にメンチル基のメチルに基づく9H、メチレンに基づく6H、メチンに基づく3H、チオフェンに結合したメチル基に基づく3Hのピークがみられ、 $\delta=3.62$ から 3.74 ppm付近にメンチルオキシ基の酸素に結合したメチンの1Hのピークがみられ、 $\delta=4.51$ ppm付近にシアノメチル基のメチレンの2Hのピークがみられ、 $\delta=6.88$ から 7.63 ppm付近にベンゾチオフェン環の8Hのピークがみられた。



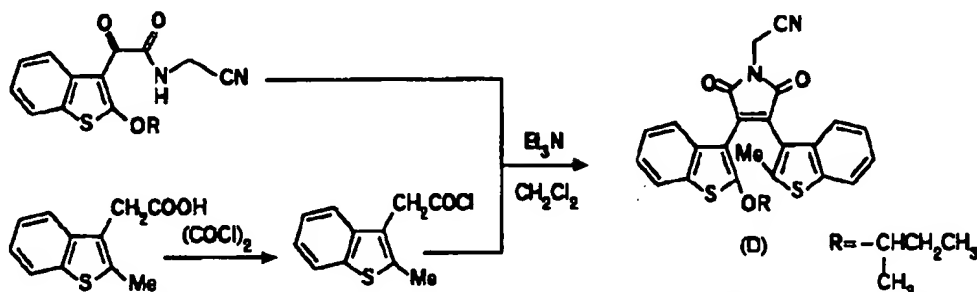
【0053】(C)へ 450nm の光を照射して得られたエナンチオマーはそれぞれ $+1300^\circ$ 、 -1300° の旋光度を与えた。

【0054】実施例3

2-(2-メチル-3-ベンゾチエニル)-3-(2-sec-ブトキシ-3-ベンゾチエニル)-N-シアノメチルマレイミド(D)の合成。

【0055】

【化16】



【0056】 50ml 3つ口フラスコに2-メチル-3-ベンゾチエニル酢酸 0.222g (1.08mmol)とオキサリクロライド 0.355g (2.24mmol)と乾燥ベンゼン 15ml を加え、室温で2時間、還流条件下で1時間撹拌した。溶媒を留去したのち、1,2-ジクロロエタン 20ml を加えた。

【0057】この溶液を、あらかじめ用意しておいた2-(sec-ブトキシ)-3-(シアノメチルオキサミル)ベンゾチオフェン 0.257g (0.812mmol)と、トリエチルアミン 4.2ml とジクロロエタン 20ml の混合溶液中へ室温で滴下した。そのまま72時間撹拌後、希塩酸を加えてクロロホルムで抽出した。有機層を無水硫酸マグネシウム上で乾燥した。溶媒を留去し、得られた液体をカラムで分離し、2-(2-メチル-3-ベンゾチエニル)-3-(2-sec-ブトキシ-3-ベンゾチエニル)-N-シアノメチルマレイミド(D)を得た。(0.212g , 収率63%) この化合物は赤橙色液体(分解点 $109-110^\circ\text{C}$ を有する微少の滴)として得られた。 $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 溶液中)を測定したところ、 $\delta=0.53$ から 2.53 ppm付近にsec-ブトキシ基のメチルに基づく6H、メチレンに基づく2H、チオフェンに結合したメチル基に基づく3Hのピークがみられ、 $\delta=3.98$ か

ら 4.07 ppm付近にsec-ブトキシ基の酸素に結合したメチンの1Hのピークがみられ、 $\delta=4.61$ ppm付近にシアノメチル基のメチレンの2Hのピークがみられ、 $\delta=7.03$ から 7.70 ppm付近にベンゾチオフェン環の8Hのピークがみられた。

【0058】(D)に 450nm の光を照射して得られた2つのジアステレオマーのCDスペクトルを測定した。結果を図1に示す。

【0059】実施例4

化合物(A)をトルエンに溶解($1.2 \times 10^{-4}\text{mol/l}$)し、 450nm 光および波長 570nm 以上の光を交互に照射し、その際の 633nm での旋光度変化を測定した。 633nm には化合物(A)の閉環体は吸収を持たず、フォトクロミック反応は誘起されない。結果を図2に示す。旋光度が可逆に変化することが認められた。これは不斉メントール基の存在により閉環反応に不斉誘導が行われた結果である。 633nm 光を用いることにより、非破壊的に記録を読み出すことが可能となった。

【図面の簡単な説明】

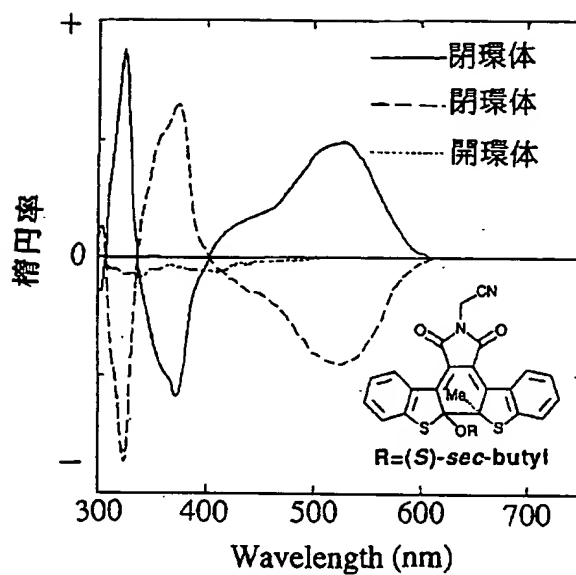
【図1】(D)へ光照射して得られた2つのジアステレオマーのCDスペクトルを表す図である。

【図2】(A)のトルエン溶液の光照射による旋光度

変化を表す図である。

【図1】

図1



【図2】

図2

